УДК 535.34:539.216

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ ХРОМА И ОТЖИГА

А.В. Кабышев, Ф.В. Конусов*

Томский политехнический университет
E-mail: kabyshev@hvd.tpu.ru
*Федеральное государственное научное учреждение НИИ высоких напряжений. г. Томск
E-mail: konusov@hvd.tpu.ru

Исследованы параметры оптического поглощения поликристаллического оксида алюминия (поликора) после облучения ионами хрома и последующего отжига в вакууме. Установлено влияние дефектов замещения, междоузельных ионов хрома и алюминия, комплексов с их участием на характеристики поглощения, на характер оптических переходов между локализованными состояниями и разрешенными зонами. Выделены вклады в изменение свойств от отдельных дефектов замещения, их кластеров и комплексов на основе дефектов замещения и собственных вакансионных дефектов. Оценено влияние на поглощение дефектообразования и химического взаимодействия имплантированных атомов хрома с атомами решетки. Установлена наиболее вероятная природа кластеров дефектов замещения и комплексов примесно-дефектного типа.

Облучение неорганических диэлектриков ионами и последующая термообработка создают в приповерхностном слое новое неравновесное состояние, отличающееся по структуре и свойствам от исходного. Модификация поверхностной электропроводности σ ($10^{-15}...10^{-4}$ См) обусловлена введением радиационных дефектов (РД), формированием комплексов на их основе, формированием неупорядоченных твердых растворов. В восстановительной атмосфере наблюдается коагуляция им-

плантируемого элемента в кластеры и образование новых проводящих фаз. Наведенные при облучении ионами дефекты создают в запрещенной зоне (ЗЗ) диэлектриков локализованные состояния (ЛС), меняют оптические свойства [1–4] и электропроводность [5]. Состояния, наведенные РД, хорошо проявляются в поликристаллическом оксиде алюминия (поликоре) и лейкосапфире, содержащих минимальную концентрацию примесных элементов [1–4]. Оптические и фотоэлектрические свойства моно- и поликристаллов α-Al_2O_3, облученных ионами, позволяют определить влияние строения материала на дефектообразование и на преобразование дефектов в комплексы. Исследование влияния на поглощение ионов, обладающих различной способностью замешать катионы решетки и формировать твердые растворы при накоплении дефектов замещения [4], позволяет идентифицировать стабильные к отжигу комплексы дефектов, оценить их роль в изменении свойств.

Цель работы – исследование характеристик оптического поглощения поликора после облучения ионами хрома и последующей термообработки в вакууме, определение влияния РД, имплантированной примеси и комплексов на их основе на оптические свойства.

Методика измерений

Облучение пластин поликора толщиной 0,5 мм ионами хрома проводилось в частотно-импульсном режиме (энергия ионов 50...150 кэВ, флюенс Φ=0,1...2·10^{17} см$^{-2}$, плотность тока в импульсе 10^{-2}...10^{-3} А/см^2, температура облучения не превышала 350 К, давление $P\leq0{,}1$ Па). Концентрация примесных элементов в поликоре не превышает 10^{-1} мас. %. По оценочным расчетам глубина проникновения ионов не более 200 нм, а распределение имплантированных ионов по глубине подчинено гауссовой функции. Постимплантационный отжиг выполнялся в температурном интервале $T_{отж}$=300...2000 К при остаточном давлении $P\leq10$ Па в течении 30 мин. Измерение спектров диффузного отражения проводилось на спектрофотометре Specord-M40. Рассчитанный из полученных спектров коэффициент поглощения $\alpha(h\nu)$ аппроксимировался правилом Урбаха:

$$\alpha=\alpha_0\cdot\exp(h\nu/E_u), \qquad (1)$$

где E_u – энергия Урбаха, α_0 – предэкспоненциальный множитель, и законами, описывающими межзонное поглощение:

$$\alpha\cdot h\nu=B\cdot(h\nu-E_g)^m. \qquad (2)$$

Здесь m=1/2 и 2 соответствуют прямому и непрямому разрешенным переходам, B – определяется комбинированной плотностью состояний, связываемых прямыми и непрямыми переходами через ширину запрещенной зоны E_g. Относительная концентрация радиационных дефектов N_i/N (N и N_i – концентрация центров поглощения до и после облучения) оценена из отношения коэффициентов поглощения до и после облучения.

Результаты и их обсуждение

В оксиде алюминия замещаемость катионов кристаллической решетки внедренными атомами хрома составляет 0,5...0,6 и увеличивается после отжига до 0,95...0,98 [1, 4]. Введение ионов Cr^{n+} и взаимодействие отвечающих им состояний с биографическими дефектами (БД) определяют параметры оптического поглощения [1–3, 6–9]. Энергии центров ε_i полос поглощения, обусловленных d-d-переходами в дефектах замещения Cr_{Al}^{n+}, расположены в интервалах: ε=2,2...2,3 и 2,5...2,7 эВ для дефектов с n=2...4 [6–10]; 3,1...3,2 эВ (n=2,3) [6, 10]; 4,7...4,9 эВ (n=3) [6,10]; 3,7...3,9 эВ (n=4) [8]; 4,4...4,5 эВ и 5,0...5,1 эВ (n=2,4) [6, 8]. Междоузельным ионам хрома $Cr_i^{0(+)}$ отвечает полоса поглощения с ε_i=3,9...4,0 эВ [7]. Имплантация ионов нарушает стехиометрический состав соединения, что проявляется в накоплении ЛС, наведенных не только дефектами замещения, но и анионными вакансиями V_0 и междоузельными Al_i-центрами [1–5].

Влияние облучения на оптическое поглощение. После облучения $\Phi\leq10^{17}$ см$^{-2}$ на спектрах поглощения поликора $\alpha(h\nu)$ проявляются полосы с ε_i=1,9, 2,52 и 3,25 эВ (рис. 1). Сопоставление с литературными данными [6–9] позволяет связать эти полосы с переходами электронов в дефектах замещения. После облучения $\Phi\geq10^{17}$ см$^{-2}$ формируется непрерывный спектр ЛС, наведенных дефектами и имплантированной примесью, что отражается на спектрах поглощения. Проявляются интервалы энергии $\Delta(h\nu)$, в которых $\ln\alpha\sim h\nu$, т.е. выполняется правило Урбаха (табл.). Это свидетельствует об экспоненциальном характере распределения по энергии плотности ЛС, наведенных дефектами. С увеличением Φ, несмотря на высокие значения концентрации ЛС, энергия Урбаха E_u ниже, чем после имплантации в Al_2O_3 ионов C^+, Mo^{n+} и Ti^{n+} [5], табл.. Дозовые зависимости параметров $\Delta(h\nu)$, N_i/N, $E_u(\Phi)$ обусловлены скорее доминирующим влиянием электронных переходов между ЛС дефектов замещения, которым отвечают полосы с ε_i=2,5...2,6, 3,1...3,3, 3,4...3,8 и 4,6...4,8 эВ [6–10], чем переходов между уровнями собственных РД и их комплексов [3, 5]. Корреляция между дозовыми зависимостями концентрации дефектов замещения и параметров локализованных при ε=1,5...4,5 эВ состояний позволяет низкие значения E_u и сдвиг интервалов локализации уровней от $\Delta(h\nu)$=2,0...3,1 и 4,9...5.,3 эВ до 1,5...3,1 и 2,3...3,8 эВ связать с перезарядкой дефектов замещения $Cr_{Al}^{3+}\rightarrow Cr_{Al}^{2,4+}$. При этом заселенность собственных дефектов V_0 и Al_i, имеющих глубокие уровни с $\varepsilon\geq3{,}8$ эВ, сильно подавляется (табл.).

Спектры поглощения облученного поликора в интервалах энергии $\Delta'(h\nu)$ аппроксимируются и степенными законами (2). Интервалы межзонного поглощения $\Delta'(h\nu)$ перекрываются с интервалами $\Delta(h\nu)$. Изменение характеристик межзонного поглощения B, $\Delta'(h\nu)$ параметров Урбаха α_0, E_u, $\Delta(h\nu)$ и спектров $\alpha(h\nu,\Phi)$ (рис. 1; табл.) позволяет заклю-

чить, что ЛС, определяющие поглощение в интервалах $\Delta'(h\nu)$, вследствие накопления дефектов замещения и их кластеризации объединяются в подзоны. Увеличение концентрации уровней дефектов замещения с ε=2,5, 3,2 и 3,7 эВ до $N_i=2\cdot10^{20}$ см$^{-3}$ и их кооперация расширяют область непрямых разрешенных переходов от 2,1...3,5 до 1,5...4,2 эВ, повышению их вероятности, а также способствуют реализации прямых переходов в интервале $\Delta'(h\nu)$=2,5...4,6 эВ (табл.). Эффективное накопление уровней с ε=1,5...3,1, 2,3...3,8, 4,1...4,5 эВ и их кооперация в подзону обуславливает расширение интервалов непрямых переходов от 1,5...3,7 эВ до 1,5...4,2 и 1,5...4,7 эВ, повышение их вероятности и увеличение E_g на 0,2...1,0 эВ (табл.). Это сопровождается подавлением заселенности уровней с ε=4,4...4,9 эВ, обусловленных БД (рис. 1).

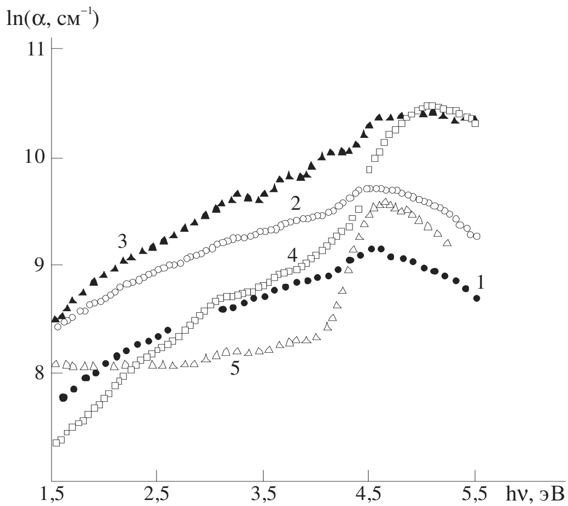


Рис. 1. *Спектры поглощения поликора после облучения ионами хрома (1) и отжига при 1000 K (2), 1200 K (3), 1470 K (4), 1700...1800 K (5). Флюенс ионов 10^{17} см$^{-2}$ (1, 3), $10^{16}...10^{17}$см$^{-2}$ (2, 4, 5)*

Таблица. *Параметры оптического поглощения и электропроводность облученного ионами хрома поликора (Ф=10^{17} см$^{-2}$)*

$T_{отж}$, K	σ, См	$\Delta(h\nu)$, эВ	E_u, эВ	α_0, см$^{-1}$	$\Delta'(h\nu)$, эВ	lg B, отн. ед.	E_g, эВ	N_i/N, отн. ед.
300	$1\cdot10^{-9}$	1,5...2,3 2,5...4,2 4,1...4,5	1,12 2,13 0,97	750 2100 203	1,5...4,2 2,5...3,7* 3,9...4,6*	3,67 4,31 4,60*	0,60 2,34 2,47*	200...160 190...3 10...1
1000	$3\cdot10^{-7}$	1,6...2,6 3,2...4,2 4,2...4,4	1,85 3,45 1,35	2000 4100 630	2,8...3,6 4,1...4,6* 3,4...4,0*	4,13 4,89* 4,67*	1,06 3,61* 2,81*	460...360 160...10 10...1
1470	$1\cdot10^{-16}$	1,5...3,1 3,1...4,0	1,15 1,44	416 670	2,7...3,8 4,1...4,6	3,69 5,26	1,18 3,58	140...60 60...50
1600	$1\cdot10^{-17}$	1,5...3,1 3,0...4,0	1,22 1,6	337 590	1,8...2,7 2,7...3,7	3,29 3,45	0,65 1,01	100...40 45...37
1800	$1\cdot10^{-17}$	4,1...4,6	0,34	–	4,1...4,6	4,87	3,62	3...0,5

**параметры прямых разрешенных переходов*

Между дозовыми зависимостями параметров N_i/N, E_u, α_0, E_g, B и характеристиками локальных полос дефектов наблюдается корреляция. Это позволяет изменение межзонного поглощения и поглощения с участием ЛС объяснить различиями в кинетике накопления дефектов Cr_{Al}^{3+}, $Cr_{Al}^{2,4+}$ и формированием кластеров $Cr_{Al}^{n+}...Cr_{Al}^{n+}$ с переменным зарядовым состоянием. С ростом флюенса возрастает вклад в поглощение от $Cr_{Al}^{2,3+}$-центров при ε=1,5...3,1 эВ и от дефектов $Cr_{Al}^{2,4+}$ в интервалах ε=2,8...4,0 эВ и 4,0...5,0 эВ. Доминирует перезарядка дефектов $Cr_{Al}^{3,4+}\rightarrow Cr_{Al}^{2,3+}$ для уровней с ε=1,5...3,1 эВ и $Cr_{Al}^{3+}\rightarrow Cr_{Al}^{2+}$ для ЛС с ε=4,0...5,0 эВ. Заселенность радиационных Al_i, F^+-центров (ε=4,0...4,1 эВ и 5,2...5,4 эВ [3, 5]) и дефектов Cr_{Al}^{3+} подавляется (табл.). Увеличение оптической активности пар ионов хрома по сравнению с отдельными ионами вследствие накопления их концентрации ($N_i\geq10^{20}$ см$^{-3}$), наблюдаемое в [1, 2, 10–12] по изменению люминесцентных свойств, косвенно подтверждает определяющее влияние кластеров ионов хрома на оптическое поглощение в интервалах $\Delta(h\nu)$=1,5...3,1, 2,3...3,8 эВ и $\Delta'(h\nu)$=1,5...4,0 эВ.

В поликоре изменение параметров поглощения обусловлено формированием кластеров дефектов замещения, аналогичных образующимся в лейкосапфире, но подверженных большему влиянию БД типа F^+, $Al_i^{0(+)}$ [5] и междоузельных радиационных дефектов Cr_i^{n+} [7]. С ростом Ф накопление дефектов Cr_{Al}^{3+} (ε_i=4,8 эВ) реализуется эффективнее, чем дефектов Cr_{Al}^{2+} (4,5...4,6 эВ) и Cr_{Al}^{4+} (3,5...3,7 эВ), рис. 1. Захват электронов на уровни дефектов $Cr_{Al}^{3,4+}$ ограничивает заселенность биографических и радиационных F^+-центров. Анализ характеристик локальных полос поглощения, параметров Урбаха и межзонного поглощения показал, что в области энергии ε=3,2...5,6 эВ доминирует изменение зарядового состояния дефектов $Cr_{Al}^{2,4+}\rightarrow Cr_{Al}^{3+}$. Определенный вклад в параметры прямых разрешенных переходов в интервалах $\Delta'(h\nu)$=2,5...3,7 эВ и 3,9...4,6 эВ вносят радиационные $Al_i^{0(+)}$- и Cr_i^{n+}-центры (табл., рис. 1). Увеличение вероятности непрямых переходов в интервале $\Delta'(h\nu)$=1,5...4,2 эВ обусловлено кооперацией в подзону донорных уровней кластеров дефектов замещения, изменением зарядового состояния дефектов $Cr_{Al}^{2...4+}\rightarrow Cr_{Al}^{4+}$ и $Cr_{Al}^{2,3+}\rightarrow Cr_{Al}^{2,4+}$. Это проявляется в увеличении интенсивности полос с ε_i=3,5...3,6 и 2,9...3,0 эВ и в подавлении интенсивности полос с ε_i=2,6...2,7 и 3,2...3,3 эВ, рис. 1.

Влияние термообработки на оптическое поглощение. Воздействие термообработки определяется дальнейшим замещением ионами хрома катионов решетки от 0,5...0,6 до 0,95...0,98, накоплением и дальнейшим объединением дефектов замещения в кластеры, перезарядкой дефектов замещения и отжигом РД [1–5]. Происходит перераспределение междоузельных ионов и стабилизация заселенности уровней кластеров. Нельзя исключить формирование комплексов между имплантированными ионами и собственными дефектами V_0 и Al_i [4, 5]. Изменение спектров и доминирующего механизма поглощения коррелирует с изменением параметров межзонного поглощения (табл.). Выделяется три стадии изменения оптических параметров $T_{отж}$=300...1000, 1000...1500 и 1500...1800 K (рис. 1–3).

Отжиг при 300...1300 К стимулирует рост плотности локализованных при 1,5...5,5 эВ состояний, дальнейшее расширение интервалов их локализации и перекрытие ЛС (рис. 1–3; табл.). Локальные полосы с ε_i~1,8, 2,5, 3,5 и 4,7 эВ, наведенные переходами в дефектах замещения, размываются (рис. 1), что свидетельствует о дальнейшей кластеризации дефектов и формировании дополнительных состояний, экспоненциально распределенных по энергии. Эффективность накопления при отжиге ЛС кластеров возрастает с увеличением глубины их локализации в ЗЗ (рис. 1, 2). Это способствует повышению интенсивности межзонных непрямых переходов и появлению интервалов $\Delta'(h\nu)$=3,4...4,0 и 4,1...4,6 эВ, в которых доминируют прямые переходы (табл.).

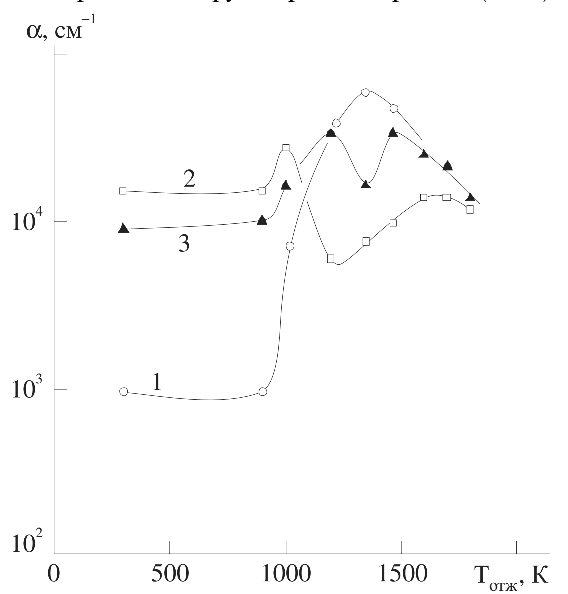


Рис. 2. *Влияние отжига на коэффициент поглощения поликора после облучения ионами хрома. Флюенс ионов 10^{16} см$^{-2}$ (1), $5\cdot10^{16}$ см$^{-2}$ (2) и 10^{17} см$^{-2}$ (3); $h\nu$=4,5...4,8 эВ*

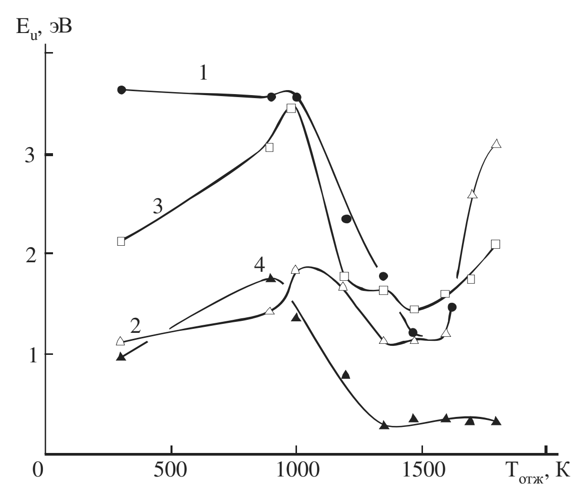


Рис. 3. *Влияние отжига на энергию Урбаха в поликоре после облучения ионами хрома: Ф=10^{16} см$^{-2}$ (1), 10^{17} см$^{-2}$ (2–4); $\Delta(h\nu)$=2,5...4,0 эВ (1), 1,5...2,5 эВ (2), 3,1...4,0 эВ (3), 4,0...4,5 эВ (4)*

Происходит увеличение E_g и расширение интервалов реализации прямых переходов от $\Delta'(h\nu)$=2,5...3,7, 3,4...4,2 эВ к 3,3...4,0, 4,1...4,6 эВ (табл.). Стабилизация оптических свойств наступает при $T_{отж}$=1000...1500 К (рис. 1–3). После отжига при 300...1200 К наблюдается рост проводимости от $10^{-11}...10^{-9}$ до $10^{-7}...10^{-5}$ См, что свидетельствует о сильном влиянии на электроперенос состояний хромсодержащих дефектов и их кластеров, определяющих поглощение. Анализ температурных зависимостей σ и фотопроводимости, наличие корреляции между энергиями их активации и параметрами поглощающих ЛС показали, что транспорт электронов осуществляется аналогично [5] прыжковым механизмом по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми, и/или по состояниям подзоны, сформировавшейся при кооперации донорных состояний кластеров дефектов замещения.

При $T_{отж}$=300...1300 К наблюдается корреляция между изменением оптической плотности локализованных при 1,5...4,0 эВ состояний $\alpha(h\nu,\Phi,T_{отж})$, степенью их перекрытия (~E_u) и изменением параметров межзонного поглощения B, $E_g(\Phi,T_{отж})$, (рис. 1–3, табл). Это позволяет предположить, что сильное влияние на характеристики поглощения в интервалах $\Delta(h\nu)$=1,5...2,5, 2,5...4,0, 3,1...4,0 эВ и $\Delta'(h\nu)$=1,5...4,2, 3,4...4,0 эВ оказывает накопление комплексов, сформированных при 300...1200 К на основе имплантированных атомов хрома, РД и БД. Уменьшение E_u при $T_{отж}\geq$1000 К в интервалах $\Delta(h\nu)$=1,5...2,5, 2,5...4,0, 3,1...4,0 эВ (рис. 3), рост вероятности межзонных переходов B и увеличение E_g на 0,3...0,7 эВ (табл.) обусловлено повышением вкладов в поглощение от дефектов замещения $Cr_{Al}^{2...4+}$, их кластеров и от комплексов на основе анионных вакансий и дефектов замещения. Локализация в спектрах поглощения после $T_{отж}\geq$1200 К полос с ε_i~2,5, 3,2 и 3,6 эВ, отнесенных к хромсодержащим дефектам, подтверждает это предположение (рис. 1, кривая 3). Увеличение E_u в интервале $\Delta(h\nu)$=4,0...4,5 эВ (рис. 3, кривая 4) обусловлено изменением зарядового состояния дефектов $Cr_{Al}^{3+}\rightarrow Cr_{Al}^{2,4+}$ или взаимодействием между уровнями радиационных Al_i- и биографических $F^{+(0)}$-центров и уровнями атомов хрома. Дальнейшее понижение E_u при $T_{отж}\geq$900 К и локализация в спектрах поглощения полос с ε_i=4,1...4,2, 4,6...4,7 и 5,1...5,3 эВ (рис. 1), наведенных собственными РД, свидетельствует о нестабильном характере связи между дефектами.

Уменьшение при отжиге $T_{отж}$=1200...1600 К концентрации ЛС с ε=1,5...4,2 эВ происходит быстрее, чем концентрации глубоких состояний, локализованных при ε=4,2...5,4 эВ (рис. 1). Наблюдается дальнейшее снижение E_u, рост вероятности межзонных переходов, увеличение ширины ЗЗ. Происходит стабилизация параметров межзонного поглощения, реализуемого в интервалах $\Delta'(h\nu)$=1,8...4,1 эВ, 4,1...4,7 эВ (рис. 3, табл.). Изменение параметров поглощения с отжигом обусловлено диссоциацией кластеров дефектов замещения и нестабильных примесно-дефектных комплексов, повышением заселенности уровней РД с ε=4,2...5,4 эВ и формированием комплексов на их

основе. Локализация полос поглощения на спектрах α, $N_i/N(h\nu)$ в интервале $h\nu$=4,2...4,8 эВ и зависимости $\alpha(\Phi, h\nu, T_{отж})$ подтверждают, что в поликристаллическом материале формируются новые комплексы дефектов (рис. 1, 2). Высокая устойчивость характеристик ЛС с $\varepsilon \geq 4{,}2$ эВ к воздействию температуры свидетельствует о термической стабильности формирующихся комплексов.

При 1200...1600 K влияние на свойства уровней дефектов замещения и состояний их кластеров, непрерывно распределенных при ε=4,4...4,8 эВ, возрастает (рис. 1). Отжиговые зависимости параметров этой полосы свидетельствуют о перераспределении электронов от ЛС дефектов замещения с ε=4,4...4,6 эВ к уровням междоузельных дефектов с ε=3,8...4,0 эВ. С учетом идентификации полос, наведенных дефектами $Al_i^{+(0)}$, F^+ [5], $Cr_i^{+(0)}$ [7], $Cr_{Al}^{2...4+}$ [6–10], и наличия стадии быстрого роста концентрации Cr^{3+} при отжиге 1300...1600 K [1, 4] можно предположить, что полосы с ε=3,7...3,9 эВ и 4,4...4,6 эВ вызваны переходами между состояниями комплексов на основе дефектов Al_i, F^+, $Cr_i^{+(0)}$, Cr_{Al}^{n+} с концентрацией N_i=2...3·10[21] см[–3]. Изменение концентрации и степени перекрытия ЛС, отвечающих этим комплексам, обуславливает стабилизацию характеристик межзонных переходов в интервалах $\Delta'(h\nu)$=1,5...4,0 и 4,1...4,7 эВ (рис. 1–3).

В поликоре характеристики ЛС с ε=4,0...5,5 эВ и межзонное поглощение обусловлены комплексами с большим участием БД. С ростом флюенса при отжиге 1300...1500 K (рис. 1) происходит смещение центров полос в область высоких энергий от ε_i=4,6...4,7 до 4,8...5,0 эВ и локализация при $\Phi \leq 10^{16}$ см$^{-2}$ в спектрах $\alpha(h\nu)$ полос с ε=5,1...5,3 эВ. В спектрах $N_i/N(h\nu)$ полоса с ε=5,3...5,5 эВ (наведена переходами в F^+-центрах [5]) локализуется при $\Phi \geq 5\cdot10^{16}$ см$^{-2}$. Это показывает, что в поликристаллах концентрация радиационных F^+-центров в комплексах выше, чем Al_i-центров (N_i=3·10^{20} см$^{-3}$ против 0,4...1,2·10^{20} см$^{-3}$). Концентрация дефектов замещения N_i=0,6...1,5·10^{20} см$^{-3}$ соизмерима с концентрацией собственных РД. Снижение электропроводности от 10^{-6} до 10^{-17} См обусловлено сменой носителей заряда ($n \to p$-тип) и доминирующего механизма переноса на активационный, а также перераспределением электронов от уровней кластеров дефектов замещения 1,5...4,2 эВ на уровни дефектов Cr_{Al}^{n+}. Последние играют роль глубоких центров захвата неравновесных носителей заряда.

При $T_{отж}$=1300...1600 K на спектрах поглощения поликора проявляются также локальные полосы при ε=2,2...2,6 и 3,1...3,3 эВ (рис. 1). Дозовые и отжиговые зависимости характеристик этих полос и параметров Урбаха в интервалах 1,5...3,1, 3,1...4,0 и 4,1...4,5 эВ (рис. 2, 3) определяются концентрацией дефектов Cr_{Al}^{3+} (N_i=1...3·10^{20} см$^{-3}$) в кластерах Cr_{Al}^{n+}–Cr_{Al}^{n+} и изменением в них зарядового состояния дефектов $Cr_{Al}^{2,4+} \to Cr_{Al}^{3+}$. Термическая устойчивость до 1600...1800 K полосы с центром ε_i=3,1...3,3 эВ в поликоре (рис. 1), сильное влияние отвечающих этой полосе акцепторных уровней на параметры поглощения (табл.) и на фотопроводимость p-типа [5] свидетельствуют о формировании примесно-вакансионных комплексов с участием стабильных БД. Учитывая идентификацию полос поглощения, обусловленных переходами между уровнями V-центров [5, 7], а также полос, наведенных дефектами Cr_{Al}^{3+} [6, 9, 10], можно предположить, что эти комплексы формируются на основе катионных вакансий и дефектов замещения с полной концентрацией до 2...5·10^{20} см$^{-3}$. Взаимосвязь изменений параметров поглощения с участием ЛС в интервалах $\Delta(h\nu)$=1,5...2,5, 2,0...3,1 и 3,1...4,0 эВ и параметров межзонных переходов в интервалах $\Delta'(h\nu)$=2,0...2,7 и 2,7...3,8 эВ проявляется на зависимостях $E_g(E_u, T_{отж}, \Phi)$ (табл.). Это подтверждает доминирующее участие в поглощении различного вида примесно-дефектных комплексов и кластеров дефектов замещения.

Отжиг при $T \geq 1700$ K изменяет свойства вследствие повышения доли замещенных ионами хрома катионов до 0,98, диссоциации кластеров Cr_{Al}^{3+}–Cr_{Al}^{3+} и активации одиночных дефектов замещения [1–4]. Нестабильные комплексы, сформированные на основе дефектов V_0, Al_i, Cr_{Al}^{n+}, аннигилируют. Формируются термически стабильные комплексы, обладающие как непрерывным спектром уровней, так и локальными уровнями (рис. 1). Локальные полосы, наведенные d-d-переходами в дефектах Cr_{Al}^{n+}, хорошо проявляются на спектрах $\alpha(h\nu)$ при ε_i=2,4...2,6, 3,2...3,3 и 3,7...3,8 эВ (рис. 1). Отношение величины коэффициента поглощения α при $h\nu$=2,5, 3,2 и 4,7 эВ (Cr_{Al}^{3+}) к α при $h\nu$=3,7 эВ ($Cr_{Al}^{2,4+}$) свидетельствует о дополнительной перезарядке дефектов $Cr_{Al}^{3+} \to Cr_{Al}^{2,4+}$. Свойственное поликору отличие в перезарядке (в лейкосапфире $Cr_{Al}^{2,4+} \to Cr_{Al}^{3+}$) обусловлено влиянием акцепторных комплексов, сформированных на основе РД с суммарной концентрацией N_i=0,8...2,0·10^{21} см$^{-3}$ и с участием БД. Термически стабильные комплексы дефектов формируют экспоненциальное распределение ЛС по энергии в интервалах 1,5...3,6 и 3,5...4,0 эВ (рис. 1). Перекрытие состояний комплексов, локализованных при ε=1,5...4,2 эВ, обуславливает рост энергии Урбаха (рис. 3). При этом невысокие значения E_u для интервала $\Delta(h\nu)$=4,1...4,6 эВ свидетельствует о стабильном зарядовом состоянии и заселенности уровней дефектов замещения и анионных вакансий. Необратимое уменьшение концентрации и степени перекрытия уровней, локализованных при ε=1,5...4,5 эВ, обуславливает снижение вероятности межзонных непрямых ($\Delta'(h\nu)$=2,4...5,2, 1,6...3,5 и 4,1...4,6 эВ) и прямых переходов ($\Delta'(h\nu)$=3,5...4,9 и 4,1...4,6 эВ), рис. 2, 3; табл.

Таким образом, наведенные в поликоре после облучения ионами хрома дефекты и их комплексы создают непрерывный спектр ЛС и отдельные локальные уровни, определяющие изменение оптических свойств. Зарядовое состояние дефектов замещения, собственных РД и степень влияния де-

фектов на свойства определяются флюенсом ионов, содержанием дорадиационных дефектов и меняются после термообработки. При отжиге в интервале 300...1300 К образуются дополнительные кластеры дефектов замещения Cr_{Al}^{n+}–Cr_{Al}^{n+} и комплексы на основе междоузельных и вакансионных дефектов, которые определяют межзонное поглощение в интервалах 1,5...4,2, 3,3...4,1 и 3,5...4,8 эВ и рост электропроводности. Формирующиеся при 1300...1600 К комплексы дефектов образуют полосы локальных уровней и определяют поглощение с участием состояний 1,9...2,7, 2,7...3,7, 1,5...4,0 и 4,1...4,6 эВ и межзонное поглощение в интервалах энергии 1,5...4,1, 3,5...4,7 и 4,0...4,7 эВ. Эти комплексы, захватывая неравновесные носители заряда, снижают электропроводность. Сильное влияние на оптическое поглощение в интервалах 1,5...3,1 и 3,1...4,0 эВ оказывают термостабильные до 1800 К примесно-вакансионные комплексы на основе дефектов замещения и катионных вакансий. После отжига выше 1700 К поглощение определяется одиночными дефектами замещения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hensen T.M., de Dood M.J.A., Polman A. Luminescence quantum efficiency and local optical density of states in thin film ruby made by ion implantation // J. Appl. Phys. – 2000. – V. 88. – № 9. – P. 5142–5147.
2. Norman M.J., Morpeth L.D., McCallum J.C. Investigation of the environment of Cr ions implanted into sapphire // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. – 2002. – V. B190. – P. 533–537.
3. Kozakiewicz A.G., Davidson A.T., Derry T.E. VUV optical absorption in sapphire crystals following implantation with 100 keV O^+, Al^+ and Cr^+ ions // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. – 2002. – V. B191. – P. 582–585.
4. Naramoto H., White C.W., Williams J.M., McHargue C.J., Holland O.W., Abraham M.M., Appleton B.R. Ion implantation and thermal annealing of α-Al_2O_3 single crystals // J. Appl. Phys. – 1983. – V. 54. – № 2. – P. 683–698.
5. Кабышев А.В., Конусов Ф.В. Влияние радиационных дефектов и их комплексов на оптическое поглощение поликристаллического оксида алюминия // Перспективные материалы. – 2002. – № 1. – С. 25–34.
6. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. – М.: Наука, 1976. – 267 с.
7. Kvapil J., Sulovsky J., Kvapil J., Perner B. The influence of dopants and annealing on the colour stability of ruby // Phys. Stat. Sol.(a). – 1972. – V. 9. – P. 665–672.
8. Arkhangelskii G.E., Morgenshtern Z.L., Neustruev V.B. On the nature of the colour centres of ruby // Phys. Stat. Sol. – 1968. – V. 29. – № 3.– P. 831–836.
9. Валявко В.В., Мозго А.А. Спектры поглощения возбужденных кристаллов рубина // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т. 69. – № 3. – С. 362–365.
10. Kazuyoshi Ogasawara, Takugo Ishii, Isao Tanaka, Hirohiko Adachi. Calculation of multiplet structures of Cr^{3+} and V^{3+} in α-Al_2O_3 based on a hybrid method of density – functional theory and the configuration interaction // Phys. Rev.(b) – 2000. – V. 61. – № 1. – P. 143–161.
11. Murotani H., Mituda T., Wakaki M., Kondou Y. Optical characteristics of Al_2O_3 doped with Cr at high concentrations prepared by extrusion molding process // Japan. J. Appl. Phys. – 2000. – V. 39. – Pt. 1. – № 5A. – P. 2748–2749.
12. Galanciak D., Legowski S., Meczynska H., Grinberg M. Luminescence of Cr^{3+} complexes in Al_2O_3 // Functional Materials. – 2003 – V. 10. – № 2. – P. 212–216.

УДК 539.12.04